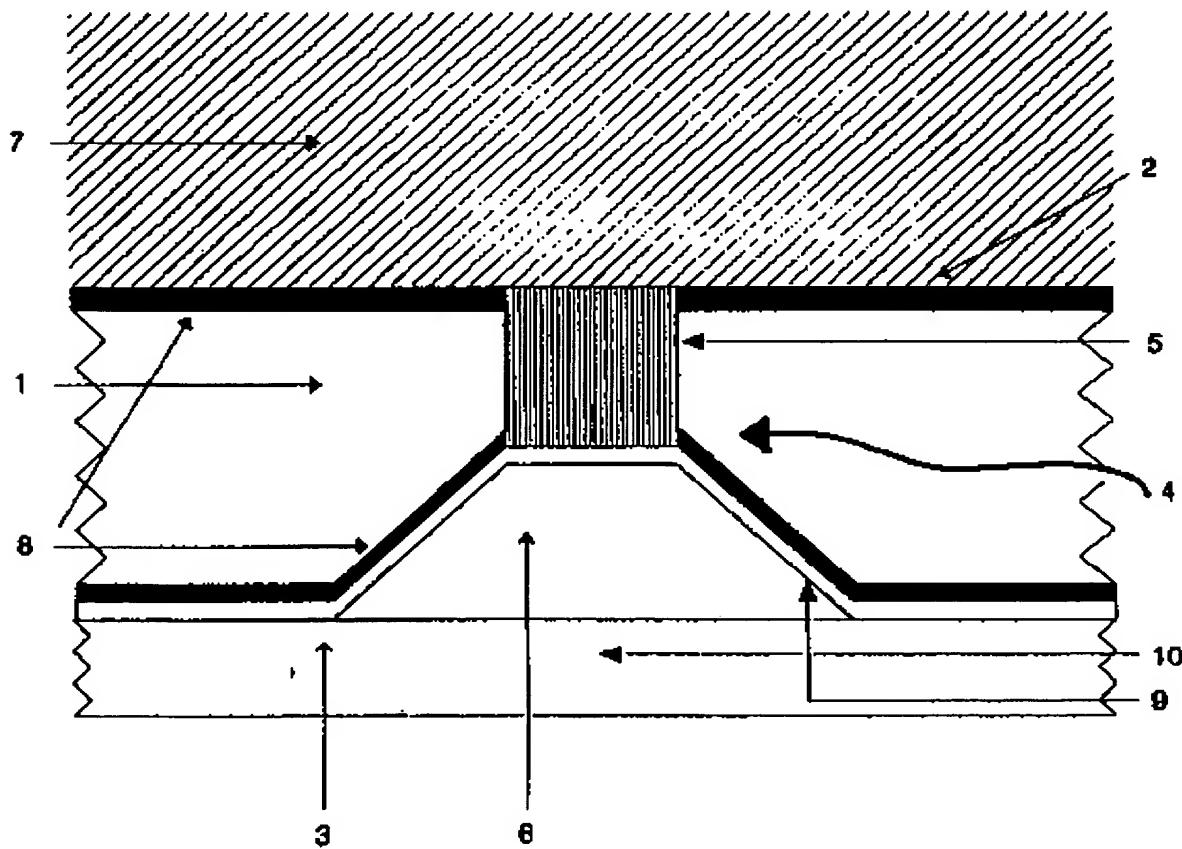


AN: PAT 1996-088245
TI: Chemo- or bio sensor with transducer, detection system and processor has containment comprised of support matrix of macroporous silicon fabricated from a silicon wafer
PN: DE4426507-A1
PD: 01.02.1996
AB: The sensor includes a transducer made from a silicon wafer in the form of a carrier. In the underside of the transducer is tapered opening or containment (4). An insulating layer is formed on the inside of the containment. The containment has an electrode. The containment is formed so that it is comprised of a support matrix (5) of macroporous silicon from the upper side opening in the direction of the underside (3). The support matrix can come into contact with the solution being measured and is fabricated from the silicon wafer.; No adhesive problems occur between membrane and semiconductor structure.
PA: (CHEM-) INST CHEMO & BIOSENSRIK EV;
IN: ADAM S; ESHOLD J; FELD H; KNOLL M;
FA: DE4426507-A1 01.02.1996; DE4426507-C2 26.04.2001;
CO: DE;
IC: B81B-001/00; G01N-027/30; H01L-049/00;
MC: S03-E03C; S03-E14H; U12-B03E;
DC: Q68; S03; U12;
FN: 1996088245.gif
PR: DE4426507 27.07.1994;
FP: 01.02.1996
UP: 04.05.2001





⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

Patentschrift

⑰ DE 44 26 507 C 2

⑯ Int. Cl. 7:
B 81 B 1/00
G 01 N 27/30

DE 44 26 507 C 2

- ⑲ Aktenzeichen: P 44 26 507.7-33
- ⑳ Anmeldetag: 27. 7. 1994
- ㉑ Offenlegungstag: 1. 2. 1996
- ㉒ Veröffentlichungstag der Patenterteilung: 26. 4. 2001

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑳ Patentinhaber:

Institut für Chemo- und Biosensorik e.V., 48149 Münster, DE

㉑ Vertreter:

PFENNING MEINIG & PARTNER GbR, 80336 München

㉒ Erfinder:

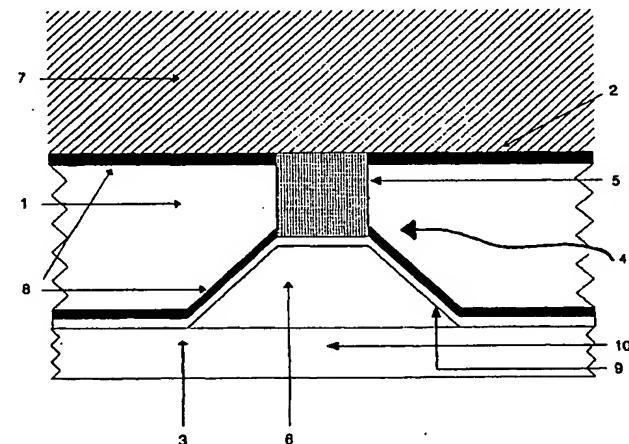
Knoll, Meinhard, Prof. Dr.-Ing., 48565 Steinfurt, DE; Feld, Herbert, Dr., 48161 Münster, DE; Adam, Stefan, 48565 Steinfurt, DE; Eshold, Jochen, 48167 Münster, DE

㉓ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

| | |
|----|-----------|
| DE | 41 15 414 |
| US | 45 92 824 |

㉔ Sensoren auf der Basis von Mikrostrukturen

㉕ Sensor, insbesondere Chemo- oder Biosensor, bestehend aus einem Wandler, Erkennungssystem und einer Signalverarbeitung, wobei der Wandler aus einem Si-Wafer in Form eines Trägers hergestellt ist, in dem in der von der Meßlösung abgewandten Unterseite ein sich in Richtung der der Meßlösung zugewandten Oberseite verjüngendes Containment eingebracht ist, und wenigstens im Bereich der unterseitigen Öffnung des Containments auf dessen Innenseiten eine Isolierschicht aufgebracht und das Containment mit mindestens einer Elektrode versehen ist, wobei das Containment so ausgebildet ist, daß es von der oberseitigen Öffnung in Richtung der Unterseite zumindest teilweise aus einer Stützmatrix aus makroporösem Silizium mit einer Dicke von 5–150 µm und einem Poredurchmesser von 50–1000 nm besteht, dadurch gekennzeichnet, daß die Stützmatrix (5, 18) mit der Meßlösung (7) in Kontakt treten kann und daß in der Stützmatrix das stofferkennende Medium fixiert ist.



DE 44 26 507 C 2

Beschreibung

Die Erfundung betrifft Sensoren, insbesondere Chemo- oder Biosensoren, auf der Basis von Mikrostrukturen aus porösem Silizium (PS).

Es ist bekannt, daß konventionelle Chemo- und Biosensoren im wesentlichen aus drei Komponenten bestehen, nämlich dem im direkten Kontakt mit der Meßlösung stehenden Erkennungssystem, dem physikalischen Wandler (sog. Transducer) und einer elektronischen Signalverarbeitung hinter dem Transducer.

Bei der Einteilung von Chemo- und Biosensoren werden letztere im allgemeinen als Untergruppe der Chemosensoren aufgefaßt ("spezifische Chemosensoren"), wenn biologische Erkennungsmechanismen oder -prinzipien zur Stofferkennung benutzt werden (K. Cammann, U. Lemke, A. Rohen, J. Sander, H. Wilken und B. Winter: "Chemo- und Biosensoren – Grundlagen und Anwendungen, Angew. Chem., 103 (1991) 519–541).

Aus Gründen einer immer weiter fortschreitenden Miniaturisierung von Sensorsystemen ist der verstärkte Einsatz der Halbleiter-Technologie im Bereich der Sensorik notwendig.

Bei der Entwicklung von Chemosensoren sind derzeit elektrochemische Sensorelemente von Bedeutung, bei denen Polymermembranen an Festkörperoberflächen (zumeist SiO_2 , Si_3N_4 oder Edelmetalle) angekoppelt werden. Aufgrund der Miniaturisierbarkeit dieses Aufbaus bietet sich die Möglichkeit einer Integration mehrerer Sensoren und der Signalvorverarbeitung auf einem Chip sowie eine Kostenreduzierung durch Massenfabrikation an. Die hinsichtlich der Miniaturisierung besonders interessanten potentiometrischen ionenselektiven Sensorelemente besitzen als Erkennungssystem z. B. eine Polymermembran mit einer bestimmten Konzentration (im %-Bereich) an Ionophoren (ionenaktive Komponenten, im allgemeinen Ionen austauscher oder neutrale Ionenträger). Als gebräuchlichste Polymere werden PVC, Polyethylen oder Silikonkautschuk eingesetzt (genaue Membranzusammensetzungen sind dem Katalog "Ionophores for Ion-Selective Electrodes and Optodes" der Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz, 1991, zu entnehmen). Diese Erkennungssysteme besitzen folgende Vorteile:

- a) eine ausgezeichnete Selektivität für die zu messende Ionenart,
- b) für eine große Zahl von Ionenarten sind Ionophore erhältlich, und
- c) die Nutzung der gesamten konventionellen ISE(Ionen-Selektive-Elektrode)-Technologie ist möglich.

Die überwiegende Zahl der ionenselektiven Elektroden wurde bisher in der Planartechnik gefertigt. Erst in jüngerer Zeit sind auch Elektroden mit einer mikromechanischen Verankerung der Polymermembran entwickelt worden (Volumentechnik). Ein derartiges Verfahren ist in der DE 41 15 414 A1 beschrieben.

Eine Spezifität von Sensoren für biologisch relevante Verbindungen beruht auf der biologisch vorgegebenen Komplementarität von Biomolekülen, also einer selektiven Erkennung zwischen Molekülen (z. B. Enzym-Substrat, Antigen-Antikörper). Die bei Biosensoren eingesetzten biologisch aktiven Komponenten (sog. Rezeptoren) gehen mit den nachzuweisenden Substanzen (Analyten) spezifische Bindungen oder Wechselwirkungen ein, welche zu bestimmten Reaktionsprodukten führen, die wiederum mit entsprechenden Meßwertaufnehmern zu detektieren sind (H.-L. Schmidt und R. Kittsteiner-Eberle: "Biosensoren", Naturwissenschaften, 73 (1986) 314–321). Die zentrale Problematik der

Biosensorik ist die Immobilisierung der Rezeptoren auf der Elektrodenoberfläche. Beim derzeitigen Stand der Technik (P. Hauptmann: "Sensoren: Prinzipien und Anwendungen", Carl Hanser, München – Wien 1990) werden zur Immobilisierung der Rezeptoren im wesentlichen vier Verfahren angewandt:

- a) Einschlußverfahren: Die Rezeptoren befinden sich in einer Lösung oder Suspension, die mechanisch mittels zweier poröser Membranen am Ort gehalten wird;
- b) Immobilisierung in einer Membran;
- c) Kombination aus a) und b): Immobilisierung in einer Membran, welche sich zwischen zwei porösen Membranen befindet;
- d) Immobilisierung direkt auf der Elektrodenoberfläche.

Die auf den oben angeführten Verfahren beruhenden Sensorsbauarten können in drei Kategorien von biospezifischen Elektroden zusammengefaßt werden.

1. Generation: Die Elektrode arbeitet als Transducer; die Biokatalysatoren werden vor dem Transducer durch Membranen eingeschlossen: (Membran-Sensoren);
2. Generation: Unmittelbare physikalische oder chemische Bindung auf der Elektrodenoberfläche. Aufgrund des Wegfalls der Dialysemembran handelt es sich hier um einen vergleichsweise sehr schnell ansprechenden Sensor (biochemisch modifizierte Sensoren);
3. Generation: Direkte Fixierung der Biokatalysatoren auf elektronischen Bauelementen, insbesondere dem Gate eines Feldeffekt-Transistors. Dies führt zu einer Minaturisierung und erlaubt die Integration mehrerer Sensoren auf einem Chip (Biochip). Derzeit sind überwiegend Biosensoren auf der Basis des ersten Konzeptes im Einsatz.

Nachteilig ist bei den vorgenannten Verfahren, daß mit den bisher vorgestellten Sensorkonzepten die angestrebte Kombination zwischen Volumentechnik und Integration von mehreren Sensorelementen mit unterschiedlicher Spezifität auf einem Chip nur schwer zufriedenstellend zu realisieren ist. Zur Fixierung einer größeren Anzahl ionen- oder bioaktiver Substanzen wird derzeit vorwiegend die Immobilisierung innerhalb einer Membran (zumeist Polymermembran oder Hydrogel) eingesetzt. Die überwiegende Zahl der bekannten Chemo- und Biosensoren auf Halbleiterbasis besitzt somit eine hybride Ankopplung des Erkennungssystems mit einer Polymermembran oder einem Gel als Schnittstelle zwischen Meßmedium und Halbleiter-Bauelement. Der Einsatz dieser Sensorsysteme ist auf wenige spezielle Meßaufgaben beschränkt. Die dominierenden, mit den oben angeführten Konzepten für Chemo- und Biosensoren (1. Generation) verbundenen Probleme sind:

- die unzureichende Haftung von obengenannten Membranen auf Festkörperoberflächen, und
- die schlechte laterale Strukturierbarkeit von Polymermembranen.

Bei der Ankopplung an Elektroden des Transducers oder entsprechende Bauelemente handelt es sich um ein Hybrid-System (Membran-Halbleiter, Membran-Metall) mit den bekannten Nachteilen dieser Systeme. Im wesentlichen sind drei bisher ungelöste Probleme besonders hervorzuheben:

Die schlechte Haftung zwischen Membran und Metall, Halbleiter oder Dielektrikum und ein mögliches völliges

Ablösen der Membran können zu elektrischen Nebenschlüssen führen. Hierdurch sind z. Z. die Funktion und letztlich auch die Lebensdauer der Sensoren begrenzt (G. S. Cha, D. Liu, M. E. Meyerhoff, H. C. Cantor, A. R. Midgley, H. D. Goldberg, und R. B. Brown: "Electrochemical Performance, Biocompatibility, and Adhesion of New Polymer Matrices for Solid-State Ion Sensors", Anal. Chem., 63 (1991) 1666-1672).

Aufgrund der schlechten lateralen Strukturierbarkeit der Polymermembranen ist deren Verwendung mit einer hohen Integrationsdichte nicht vereinbar.

Spezielle Nachteile der in Planartechnik gefertigten Chemosensoren sind:

- das Ausbluten mobiler Membrankomponenten (Ionophore bzw. Weichmacher der Polymermembran),
- die schwierige Verkapselung des Sensors, da sich die Meßlösung und die Kontaktierung des Sensors auf derselben Transducerseite befinden, und
- (bei potentiometrischen Chemosensoren) der relativ hohe spezifische Widerstand der polymeren Membranen, der in der gleichen Größenordnung wie der Widerstand der Verkapselung liegt. Dies kann zu Nebenschlüssen über die Verkapselung der Kontaktierung führen.

Im Gegensatz zu den obigen Schwierigkeiten hybrider Systeme führt bei den Biosensoren der 2. und 3. Generation die geringe Zahl immobilisierter Rezeptoren zu Intensitätsproblemen hinsichtlich des Meßsignals. Wegen dieser und der weiter oben genannten Schwierigkeiten haben sich derartige Biosensoren, insbesondere die der 3. Generation, z. B. bei Verwendung eines Feldeffekt-Transistors als Bauelement, bisher nicht durchsetzen können. Als Hauptproblem stellte sich hier die Realisierung einer technologisch kompatiblen, strukturierbaren Rezeptorbeschichtung auf einem pH-ISFET heraus (siehe auch H.-L. Schmidt und R. Kittsteiner-Eberle: "Biosensoren", Naturwissenschaften, 73 (1986) 314-321).

Nach der US 4,592,824 wird ein elektrochemischer Sensor beschrieben, der eine sich zur Oberseite des Silizium-Wafers hin verjüngende Öffnung besitzt, die durch eine Schicht aus porösem Silizium zur Meßlösung hin verschlossen wird. Diese poröse Schicht aus Silizium dient als Diffusionsmembran für eine Referenzelektrode. Der stofferkennende Teil bei diesem System ist ein ISFET (ionenselektiver Feldeffekt-Transistor). Eine Immobilisierung der stofferkennenden Medien in der porösen Schicht liegt demnach hier nicht vor.

Ein weiterer Lösungsansatz hinsichtlich der vorstehend diskutierten Problematik ist in der bereits erwähnten DE 41 15 414 A1 enthalten. Danach wird in einen Si-Wafer ein Containment eingebracht. Das Containment wird durch an und für sich bekannte Ätztechniken hergestellt und ist durch eine Öffnung, die von der Vorderseite zur Rückseite verjüngend verläuft, ausgebildet. In dieses Containment ist eine Flüssigkeit einfüllbar, die dann z. B. in eine Polymermembran umgewandelt wird. Es findet demnach eine mikromechanische Verankerung der Polymermembran in einer Halbleiterstruktur statt.

Aber auch bei diesem Sensor ist die schon vorstehend diskutierte Problematik der Haftung zwischen Membran und Halbleiterstruktur nicht vollständig gelöst. Auch wird dadurch ein Ausbluten der in der Membran immobilisierten Komponenten nicht verhindert.

Ausgehend hiervon ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die in der DE 41 15 414 A1 beschriebenen Sensoren so zu verbessern, daß keine Haftungsschwierigkeiten

zwischen Membran und Halbleiterstruktur auftreten, und daß zudem ein größeres Volumen an Rezeptoren dauerhaft zu immobilisieren ist, so daß auch ein vergrößertes Meßsignal resultiert.

5 Diese Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 gelöst. In den Unteransprüchen sind vorteilhafte Weiterbildungen angegeben.

Erfundungsgemäß wird demnach vorgeschlagen Transducer und ein Stützmatrix-Element für das Erkennungssystem aus einem und demselben Werkstoff, nämlich Silizium, herzustellen, wobei die Stützmatrix aus makroporösem Silizium besteht. Somit bestehen alle wesentlichen Sensorkomponenten, im Falle von amperometrischen Sensoren auch die gaspermeablen Membranen, aus einem und demselben Material. Dadurch treten keine Haftungsprobleme mehr zwischen der Membran und der Halbleiterstruktur auf. Durch die Stützmatrix-Elemente ist es möglich, gegenüber den bisher bekannten Polymermembranen wesentlich größere Mengen an Chemo- oder Biokomponenten zu immobilisieren und so das auswertbare Meßsignal deutlich zu verbessern. Die erfundungsgemäß vorgeschlagene makroporöse Si-Schicht erlaubt es zudem, die Bio- bzw. Chemokomponenten einerseits durch adsorptive Maßnahmen, andererseits durch kovalente Bindung an der Halbleiteroberfläche zu immobilisieren. Das Containment bei der erfundungsgemäßen Lösung ist dabei so aufgebaut, daß die makroporöse Si-Stützmatrix sich ausgehend von der oberseitigen Öffnung, d. h. von der Seite, die mit der Meßlösung in Kontakt steht, in Richtung der Unterseite erstreckt. Das Containment im Sinne der Erfindung besteht demnach aus einer porösen Stützmatrix, die in Richtung der Meßlösung zugewandten Seite angeordnet ist und einem Containment im Sinne eines Hohlraums auf der der Meßlösung abgewandten Seite (Unterseite). Das erfundungsgemäße Sensorkonzept ermöglicht nun nicht nur Chemosensoren durch Immobilisierung entsprechender ionenaktiver Komponenten zu realisieren, sondern es schließt auch amperometrische Sensoren mit ein. Dazu ist vorgesehen, daß auf der dem Containmenthohlraum zugewandten Seite der makroporösen Schicht eine mikroporöse Silizium-Schicht angeordnet ist, die als Membrane dient. Hier ist nun die makroporöse Si-Schicht und die mikroporöse Si-Schicht aus dem Si-Wafer hergestellt, so daß wiederum die Haftungsprobleme zwischen Polymermembran und zwischen Halbleiterstruktur vollständig entfallen. Die Dicke der makroporösen Silizium-Schicht kann dabei im Bereich von 5 bis 150 µm variieren, die der mikroporösen Silizium-Schicht im Bereich von 1 bis 10 µm. Die Dicke der einzelnen Schichten ist dabei abhängig von dem anliegenden Meßproblem, den zu immobilisierenden Komponenten und der ausgewählten Porengröße.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform schlägt dann noch vor, daß anstelle zweier getrennter Schichten, nämlich einer makroporösen und einer mikroporösen Schicht, für die amperometrischen Sensoren auch so vorgegangen werden kann, daß das Containment in der Porengröße, ausgehend von makroporös bis hin zu mikroporös, in Richtung des Hohlraums variiert.

Die verschiedenen Siliziumstrukturen werden somit erfundungsgemäß gezielt für den Aufbau des Sensorelementes 60 als Mehrschichtensystem eingesetzt.

Die Stützmatrix-Elemente aus makroporösem Silizium, die bevorzugt einen Poredurchmesser von 50 bis 1.000 nm aufweisen, können z. B. durch anodisches Ätzen von n-dotiertem Silizium ($p \approx 0,1-2 \Omega \times \text{cm}$) in einer Flußsäureethanolösung hergestellt werden. Im Falle von amperometrischen Sensorelementen ist eine gaspermeable Membran aus mikroporösen Silizium mit einem Poredurchmesser von < 2 nm vorgesehen, die z. B. durch Beleuchtung der zu ätzen-

den Schicht während des anodischen Ätzprozesses hergestellt ist. Diese mikroporöse Silizium-Schicht weist demnach eine Strukturierung im nm-Bereich auf und fungiert als Schnittstelle zwischen Rezeptoren und Transducer in Form einer gaspermeablen Membran.

Wesentlich bei dem erfundungsgemäßen Sensorkonzept ist, daß sowohl die makroporöse Silizium-Schicht, wie ggf. die mikroporöse Silizium-Schicht und der Transducer aus einem Werkstück, nämlich aus einem Si-Wafer, hergestellt ist.

Für potentiometrische Sensorelemente bedeutet dieses, daß ein von einer Waferseite in die Tiefe geätzter makroporöser Bereich etwa auf halber Waferdicke auf den Boden eines von der Rückseite anisotrop in den Wafer geätzten Containments trifft, wobei der makroporöse Bereich (Stützmatrix) durch passende Verfahren immobilisierte ionenaktive Komponenten enthält.

Für amperometrische Sensorelemente wird zusätzlich auf dem makroporösen Bereich in Richtung des Hohlraums des Containments ein schmaler Bereich aus mikroporösem Silizium aufgebracht, der erfundungsgemäß als gaspermeable Membran fungiert. Der makroporöse Bereich beinhaltet in diesem Falle dann immobilisierte Biokomponenten.

Besonders vorteilhaft bei den erfundungsgemäß vorgeschlagenen Sensoren ist, daß die verschiedenen Siliziumstrukturen durch die an und für sich aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren gezielt beeinflußt werden können.

Silizium kann nämlich mittels der anodischen Ätztechnik über einen weiten Größenbereich dreidimensional strukturiert werden. Mit dieser Methode sind im Substrat Porositäten im Bereich von 20 bis 80% bei Porengrößen im Bereich von einigen nm bis zu einigen μm zu erzielen (P. C. Searson, J. M. Macaulay, S. M. Prokes: "The Formation, Morphology, and Optical Properties of Porous Silicon Structures", J. Electrochem. Soc., 139 (1992) 3373–3378). Die Klassifizierung poröser Silizium-Schichten ist durch die IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) festgelegt worden (siehe L. T. Canham and A. J. Groszek: "Characterization of microporous Si by flow calorimetry: Comparison with a hydrophobic SiO_2 molecular sieve", J. App. Phys. 72, (1992), 1558–1565): Makroporen $\varnothing > 50 \text{ nm}$, Mesoporen: $\varnothing = 2\text{--}50 \text{ nm}$ und: Mikroporen: $\varnothing < 2 \text{ nm}$. Das anodische Ätzen von Silizium eröffnet die Möglichkeit, die Strukturdimensionen (Porengrößen) über einen großen Bereich einzustellen. Durch die geeignete Wahl von Zeittauern und Stromdichte des Anodisierungsprozesses können Porengröße und Aspektverhältnis exakt vorgegeben werden (siehe z. B. B. R. L. Smith, S.-F. Chuang, S. D. Collins: "Porous Silicon Morphologies and Formation Mechanism", Sensors and Actuators, A21–A23 (1990)). Der Übergang vom einkristallinem Silizium zum porösem Silizium führt zu einer Vergrößerung der nutzbaren inneren Oberfläche auf bis zu $600 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ (siehe R. Herino, G. Bomchil, K. Barla, and C. Bertrand; J. L. Ginoux: "Porosity and Pore Size Distributions of Porous Silicon Layers", J. Electrochem. Soc., 134 (1987) 1994–2000).

In mikroporösen Schichten aus Silizium mit Strukturen im nm-Bereich verbreitert sich aufgrund der sog. Quanteneinschränkung die Bandlücke von 1,1 eV nach ca. 1,7 eV (M. Voos, Ph. Uzan, C. Delalande, and G. Bastard, A. Halimaoui: "Visible photoluminescence from porous silicon: A quantum confinement effect mainly due to holes?", Appl. Phys. Lett., 61 (1992) 1213–1215 und V. Lehmann and U. Gösele: "Porous Silicon: Quantum Sponge Structures Grown via a Self-Adjusting Etching Process", Adv. Mater., 4 "Porous Silicon: Quantum Sponge Structures Grown via a Self-Adjusting Etching Process", Adv. Mater., 4 (1992) 114–116). Hierdurch besitzen diese Schichten isolierende Eigenschaften, die über die Breite der Bandlücke von der

Porengröße abhängig sind. Diese Abhängigkeit erlaubt es, die Leitfähigkeit der PS-Schichten in beschränktem Maße über die Wahl der Porengröße einzustellen. Isolierende PS-Bereiche sowohl bei großen als auch kleinen Strukturen sind

- 5 durch die konventionelle thermische Oxidation erreichbar. Die thermische Oxidation poröser Siliziumstrukturen ergibt extrem hochisolierende Schichten, die schon in verschiedenen Technologiebereichen eingesetzt werden (siehe: K. Imai: "A new dielectric isolation method using porous silicon", Solid State Electronics, 24 (1981) 159–164). Hierbei ist zusätzlich von besonderem Vorteil, daß die Oxidationsraten um einen Faktor 10–20 höher liegen als bei einkristallinem Silizium (siehe: K. Imai and H. Unno: "FIPOS (Full Isolation by Porous Oxidized Silicon) Technology and Its Application to LSI's, IEEE Transactions on Electron Devices, ED-31 (1984) 297–302). Die Isolationseigenschaften von Silizium-Strukturen im nm-Bereich können somit durch eine zusätzliche Siliziumdioxidschicht gezielt verbessert werden: Einerseits sinkt der Durchmesser der sog. Quantendrähte, da Siliziumatome zur Erzeugung der Oxidschicht gebraucht werden, andererseits sorgt das Siliziumdioxid selbst für eine Verbesserung der Isolationseigenschaften.

Durch diesen erfundungsgemäßen Aufbau der Sensoren wird somit das im Stand der Technik eingangs geschilderte Haftungsproblem weitgehend gelöst. Damit verbunden ist eine Verminderung des "Ausblutens" ionenaktiver Komponenten. Gleichzeitig wird eine Vergrößerung des auswertbaren Meßsignals bei Bio- und Chemosensoren erreicht. Dieses ist darauf zurückzuführen, daß ein größeres Volumen an Ionen bzw. bioaktiven Komponenten (in Monolagenschichten) auf einer möglichst kleinen projezierten Elektrodenoberfläche immobilisiert werden kann. Die Immobilisierung der Komponenten kann hier einerseits durch Adsorptive Maßnahmen, andererseits auch durch eine kovalente Bindung an der Halbleiteroberfläche erfolgen.

Weitere Einzelheiten, Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfundung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung zweier Ausführungsbeispiele und anhand der Zeichnungen.

- 40 Fig. 1: zeigt eine Querschnittszeichnung eines potentiometrisch arbeitenden Sensorelementes
- Fig. 2: zeigt eine Querschnittszeichnung eines amperometrisch arbeitenden Biosensorelementes
- Fig. 3: zeigt die Verkapselung und Kontaktierung eines Elementes nach Fig. 1

Die Prozeßschritte zur Herstellung der Sensorelemente können in sechs Gruppen eingeteilt werden:

- 50 I) Passivierung und Lithographie
- II) anisotroper Ätzprozeß
- III) anodischer Ätzprozeß
- IV) metallische Kontaktierung

und

55 VI) Sensorpräparation

Das Herstellungsverfahren und die hierbei eingesetzten Prozeßschritte sind für beide Ausführungsformen nach Fig. 60 1 bzw. 3 und Fig. 2 in vielen Teilen gleich. Als Grundmaterial werden aufgrund der Eigenschaften (makro- sowie mikro-Porositäten möglich) n-dotierte (100)-Siliziumscheiben ($p \approx 0,1\text{--}2 \Omega\text{cm}$, Dicke $\approx 300 \mu\text{m}$) benutzt. Für den anisotropen und den anodischen Ätzprozeß wird wegen der einfachen Handhabung ein speziell entwickeltes Doppelkammer-Ätzbeckensystem verwendet.

I) Passivierung und Lithographie

Nach der Reinigung der Wafer erfolgt die nasse Oxidation bei einer Temperatur von 1250°C und einer Oxidationsdauer von $t = 6$ h, um eine Oxiddicke von $> 2 \mu\text{m}$ als Passivierungsschicht für den anisotropen Ätzprozeß in einer 20%igen Kaliumhydroxid-Lösung zu gewährleisten. Da bekannt ist, daß die Ätzraten beim anodischen Ätzen von Silizium um ein bis zwei Größenordnungen höher liegen als die Ätzraten von SiO_2 in den dort verwendeten Lösungen (P. Steiner: "Strukturierung durch poröses Silizium in der Mikromechanik", Diplomarbeit, Technische Universität München, 1992) kann bei Ätztiefen unter 100 μm auch hier SiO_2 in entsprechender Dicke ($> 2 \mu\text{m}$) als Maskierungsmaterial eingesetzt werden. Bei größeren Ätztiefen ist es nötig, besondere HF-beständige Schichtmaterialien, wie Siliziumnitrid (Si_3N_4) (V. S. Nguyen in K. K. Schuegraf (Hrsg.): "Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques", S. 112 ff., Noyes Publications, Park Ridge 1988), die Metalle Platin (Pt), Molybdän (Mo) (A. von den Berg und A. Grisel, H. H. von den Vlekert und N. F. De Rooij: "A micro-volume Open Liquid-junction Reference Electrode for pH-IS-FETs", Sensors and Actuators, B1 (1990), 425–432) oder Gold (Au) einzusetzen. Als passender Haftvermittler zwischen diesen Metallen und dem Silizium hat sich eine wenige nm dünne Chromschicht etabliert.

Das Aufbringen der metallischen Schichten bzw. des Nitrides erfolgt nach der einseitigen Oxidentfernung mit entsprechenden, dem Fachmann vertrauten PVD-Techniken (z. B. Kathodenzerstäubung). Unter Anwendung der "lift-off"-Technik wird diese Schicht strukturiert.

Im Falle der Passivierung mit SiO_2 erfolgt die Strukturierung mit herkömmlichen fotolithographischen Verfahren. Die vom Photolack freigelegte SiO_2 -Schicht kann nun mit gepufferter Flußsäure bei einer Ätzrate von 100–250 nm/min bis hinunter zur Siliziumoberfläche wegätzet werden.

Durch diese Prozesse ist der Wafer für die unter II) und III) beschriebenen Ätzprozesse präpariert. Eine Waferseite ist mit einem gegenüber der beim anodischen Ätzen verwendeten Lösung beständigen Material (z. B. SiO_2 oder Cr/Au) belegt, während die andere Waferseite mit einem gegenüber der beim anisotropen Ätzprozeß verwendeten KOH-Lsg. beständigen Material (SiO_2) beschichtet ist. Beide Passivierungen sind entsprechend dem gewünschten Layout strukturiert.

II) Anisotroper Ätzprozeß

Bei diesem Prozeßschritt, der aufgrund der bekannten und gut kontrollierbaren Prozeßbedingungen in einer Kaliumhydroxid-Lösung stattfindet, wird die starke Abhängigkeit der Ätzrate von der Kristallrichtung in Silizium ausgenutzt. Die (111)-Ebene besitzt beispielsweise eine deutlich geringere Ätzrate als die anderen Hauptebenen, so daß in einem entsprechend strukturierten (100)-orientierten Si-Wafer sich von der Unterseite 3 zur Oberseite 2 verjüngende, pyramidenförmige Vertiefungen (sog. Containments 4) entstehen (S. Büttgenbach: "Mikromechanik", Teubner Studienbücher, Stuttgart 1991, S. 105 ff.). Die Abmessungen dieser Containments sind vom Maskenlayout, von der Ätzrate und von der Waferdicke abhängig. Nach der Fixierung des strukturierten und passivierten Wafers mit der Unterseite 3 an das erste Ätzbecken, wird dieses mit einer 20%igen KOH-Lösung gefüllt. Die angestrebte Ätztiefe kann bei Einstellung gewisser Parameter, die dem Fachmann bekannten Diagrammen (A. Heuberger: "Mikromechanik", Springer Verlag, Berlin 1989, S. 137 ff.) zu entnehmen sind, erreicht werden. Der Ätzvorgang wird durch Entfernen der Ätzlösung

aus dem Becken beendet. Es hat sich aufgrund der Ätzselektivität ein inverser Pyramidenstumpf (Hohlraum 6 des Containments) gebildet, dessen Boden im folgenden Schritt porös geätzt wird.

Zur Vorbereitung auf diesen Prozeß wird die zweite Kammer der Ätzapparatur vor die erste Kammer gespannt, wobei der Wafer nun beide Kammern voneinander trennt und gegeneinander abdichtet.

III) Anodischer Ätzprozeß

Poröse Siliziumstrukturen werden i. allg. in verdünnter Flußsäure (HF) zumeist unter galvanostatischen Bedingungen hergestellt (typisch: 10–35%ige HF-Lösungen mit Ethanol gemischt). Das Ethanol in der Ätzlösung dient der Entfernung von Wasserstoffblasen, die sich an der PS-Oberfläche bilden, und gewährleistet somit die Ausbildung einer nachweislich homogener strukturierten Schicht. Silizium ist in Flußsäure beständig, sobald jedoch ein elektrischer Strom durch die Grenzschicht Silizium – Säure fließt, findet eine Reaktion statt, die unter bestimmten Bedingungen zur Ausbildung einer porösen Struktur führt. Wesentliche Parameter zur Beeinflussung der entstehenden Morphologie sind die Stromdichte, die HF-Konzentration, die Dotierungskonzentration und die Dotierungsart der Siliziumscheiben (R. Herino, G. Bomchil, K. Barla, and C. Bertrand; J. L. Ginoux: "Porosity and Pore Size Distributions of Porous Silicon Layers", J. Electrochem. Soc., 134 (1987) 1994–2000). Die erzeugte Struktur ist somit direkt von der Ladungsträgerdichte des Wafers abhängig. Während des Ätzprozesses kann diese Dichte durch Beleuchten des Wafers verändert werden.

Da die Leitfähigkeit der als Grundmaterial verwendeten n-Typ (100)-Siliziumwafer ($p \approx 0,1\text{--}2 \Omega\text{cm}$) zur direkten Kontaktierung des Wafers beim anodischen Ätzprozeß ausreicht, ist eine Rückseitenmetallisierung, wie sie teilweise in der Literatur propagiert wird (A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller und J. C. Oberlin: "Anodic Oxidation of Porous Silicon Layers Formed on lightly p-Doped Substrates", J. Electrochem. Soc., 138, 11 (1991), 34550–3456), hier nicht erforderlich. Das zur Anwendung kommende Doppelkammer-Ätzbeckensystem (aufgrund der aggressiven Ätzmedien aus dem beständigen Material Teflon hergestellt) garantiert eine homogene Rückseitenkontaktierung (K. Imai and H. Unno: "FIPOS (Full Isolation by Porous Oxidized Silicon) Technology and Its Application to LSIs", IEEE Transactions on Electron Devices, ES-31 (1984) 297–302).

Der zu ätzende Wafer wird in der unter II) beschriebenen Weise zwischen beide Kammern gespannt. In die erste Kammer der Ätzapparatur wird zur Rückseitenkontakteierung (Unterseite 3) eine leitfähige Flüssigkeit (z. B. 3 M KCl-Lösung oder aber auch eine HF/Ethanol-Lösung) gefüllt. Über diese Seite des Wafers (Anode) und eine in die zweite Ätzkammer getauchte Platinelektrode (Kathode) wird ein konstanter Strom eingespeist, der abhängig von der gewünschten Porosität und der zu ätzenden Fläche auf dem Wafer ist.

Um nun bei dem benutzten Wafertyp Makro-Poren zu bilden, die als makroporöse Stützmatrix 5 bzw. mikroporöse Matrix 11 dienen, ist eine Ätzlösung HF(50 wt%)/Ethanol im Verhältnis 1 : 1 zu verwenden und eine passende Stromdichte (typ. 25–60 mA/cm²) am Galvanostaten (Konstantstromquelle) einzustellen. Im Falle des Chemosensors (Fig. 1) wird der Containmentboden des Hohlraums 6 vollständig makroporös geätzt, d. h. der Ätzprozeß kann bei einem zu beobachtenden Spannungsabfall (Ätzflüssigkeit tritt in direkten Kontakt mit der leitfähigen Flüssigkeit) abgebrochen

werden.

Für den Biosensor (Fig. 2) tritt folgender Fall ein: kurz vor Erreichen des Containmentbodens (Prozeßzeit) wird der Wafer zur Erhöhung der Ladungsträgerdichte von der Unterseite mit einer Halogenlampe bestrahlt. Die nun geätzten Bereiche werden nanoporös und bilden die für das Biosensorkonzept relevante gaspermeable Membran 11. Eine weitere Möglichkeit zur Bildung dieser gaspermeablen Membran 11 ist das sog. "dual-rate"-Verfahren (Variation der Stromdichte: s. R. L. Smith, S.-F. Chuang, S. D. Collins: "Porous Silicon Morphologies and Formation Mechanism", Sensors and Actuators, A21-A23 (1990) 825-829), wobei die Stromdichte von dem für die Makroporen nötigen Wert auf einen um ein bis zwei Größenordnungen kleineren Wert heruntergeregt wird, so daß sich eine nanoporöse Schicht ausbildet. Der Ätzprozeß kann hier ebenfalls nach einem zu beobachtenden Spannungsabfall beendet werden.

Letzter Schritt dieses Prozeßteils ist die Entfernung noch vorhandener Passivierungsschichten. Das SiO₂ wird mit gepufferter Flußsäure entfernt, die eventuell noch verhandenen metallischen Passivierungsschichten mit Hilfe der dem Fachmann aus der einschlägigen Literatur bekannten Techniken.

IV) Oxidation

Zur Isolation der Sensorelement-Strukturen wird der gesamte Wafer mit einer SiO₂-Schicht 8 versehen. Durch thermische Oxidation bei Temperaturen zwischen 900° und 1200°C in oxidierender Atmosphäre wird das SiO₂ gebildet. Da Bereiche aus porösem Silizium auch in größeren Tiefen oxidiert werden müssen, stellt sich als besonderer Vorteil heraus, daß die Oxidationsrate dieses Materials um einen Faktor 10 bis 20 höher liegt als bei einkristallinem Silizium (s. K. Imai und H. Unno: "FIPOS (Full Isolation by Porous Oxidized Silicon) Technology and Its Application to LSI's" IEEE Transactions on Electron Devices, ED-31 (1984) 297-302). Eine andere Möglichkeit der Oxidation der PS-Struktur ist die anodische Oxidation in einer KNO₃-Lösung (s. hierzu: A. Briesy, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon und F. Muller: "Anodic Oxidation of Porous Silicon Layers Formed on lightly p-Doped Substrates", J. Electrochem. Soc., Vol. 138, 11, 1991, 3450-3456).

Va) Metallische Kontaktierung für das Chemosensorelement (Fig. 1 und 3)

Da die elektrische Kontaktierung bei den hier vorgestellten Konzepten jeweils von der dreidimensional strukturierten Seite (Unterseite 3) des Wafers erfolgt, wird durch ein Ionensprayverfahren DE 42 28 344 A1 zunächst ein geeigneter Photoresist aufgebracht. Herkömmliches Aufschleudern des Lackes ist aufgrund der vorgegebenen Strukturierung des Wafers nicht möglich. Die darauf folgende UV-Belichtung durch eine entsprechende Maske bewirkt, daß die Stellen an denen metallisiert werden soll, freigelegt werden, während die anderen Flächen durch den Photoresist maskiert bleiben. Die für die Kontaktierung bei dem Chemosensorkonzept nötige Ableitelektrode 9 (z. B. Silber-Chrombeschichtung, wobei das Chrom als Haftvermittler zwischen dem Silber und dem SiO₂ eingesetzt wird) erfolgt nur mit Hilfe konventioneller PVD(Physical Vapour Deposition)-Prozesse. Eine anschließende Lackentfernung bewirkt, daß das Metall nur noch an den von dem Photolack zuvor nicht bedeckten Siliziumdioxidflächen stehen bleibt ("lift-off"-Prozeß, Abhebetechnik). Die so aufgebrachte Silberschicht dient somit als Potentialabgriff am Ende des makroporösen Bereiches.

VIa) Sensorpräparation-Chemosensorelement

In den makroporösen Bereich 5 wird im nächsten Schritt eine Lösung eingefüllt, die eine bestimmte Konzentration enthält (z. B. eine wenig viskose PVC-Lösung, entsprechende Membrancocktails sind in der oben genannten Kundeninformation der FLUKA Feinchemikalien GmbH). Diese Membran kann sich nun hervorragend in dem dreidimensionalen Netzwerk des porösen Siliziums verankern.

Ebenfalls möglich ist eine direkte Ankopplung der Ionomphor-Moleküle an die Oberfläche des porösen Siliziums über siliziumorganische Verbindungen (s.: T. Matsuo, H. Nakajima, T. Osao und J. Anzai: "Parylene-Gate ISFET and Chemical Modification of its Surface with Crown Ether Compounds", Sensors and Actuators, 9 (1986), 115-123).

Um eine elektrische Isolierung zwischen der meßaktiven Oberfläche 2 und der Unterseite 3 (elektrische Kontaktierung) des Sensorelementes zu erzielen, wird es anschließend auf einen Träger 10 (Fig. 3), der über entsprechende Leiterbahnen zur Kontaktierung 14 verfügt, aufgeklebt und mit einem isolierenden Material 15 (z. B. Silikonkautschuk) verkapselt.

Im Meßbereich ist die makroporöse Waferfläche 16 in direktem Kontakt mit der Meßlösung 7. Die PS-Schicht mit rückseitigem Silberkontakt stellt somit eine ionenselektive Elektrode dar, welche als elektrochemische Halbzelle (Definition des Begriffes "Halbzelle": F. Oehme: "Chemische Sensoren", Vieweg, Braunschweig 1991, S. 42) arbeitet. In Verbindung mit einer entsprechenden potentialkonstanten Bezugselektrode kann mit einer solchen Anordnung eine Vielzahl von Stoffen bestimmt werden (s. auch K. Cammann, U. Lemke, A. Rohen, J. Sander, H. Wilken und B. Winter: "Chemo- und Biosensoren - Grundlagen und Anwendungen", Angew. Chem., 103 (1991) 519-541).

Vb) Metallische Kontaktierung für den amperometrischen Biosensor (Fig. 2)

Hier wird aufgrund der Strukturierung zur Photolackbeschichtung ebenfalls das oben erwähnte Ionensprayverfahren mit darauf folgenden "lift-off"-Prozeß eingesetzt. Auf den Innenseiten des Hohlraums 6 des Containments entstehen eine Chrom-Silberschicht 12 und eine Chrom-Goldschicht 13 (Chrom dient als Haftvermittler). Diese beiden Kontakte an den Innenseiten des Hohlraums des Containments bilden die nötigen Elektrode für den nach dem Prinzip der Clark-Zelle arbeitenden amperometrischen Sensor.

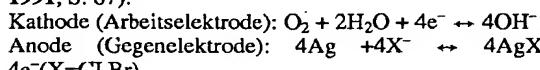
VIb) Sensorpräparation-Biosensorelement (Fig. 2)

Der Aufbau eines amperometrischen PS-Biosensors mit Clarkscher Sauerstoffelektrode ist in Fig. 2 schematisch dargestellt (Querschnittszeichnung). Als Innenelektrolyt 17 wird eine KCl-Lösung (KCl oder KBr gelöst in z. B. Gelatine oder Polyvinylalkohol) in den Hohlraum 6 des Containments eingefüllt. Die erste der Meßlösung 7 zugewandte Schicht aus makroporösem Silizium 18 dient als Stützmatrix zur großflächigen Immobilisierung der bioaktiven Substanzen (direkt oder über Spacer). Bei diesen Substanzen handelt es sich um Enzyme, die eine O₂-verbrauchende Reaktion katalysieren (z. B. Catecholoxidase). Die Immobilisierung dieser Enzyme an der Stützmatrix 18 in Kombination mit der Clarkschen Elektrode (Membran, Containment mit Innenelektrolyt und Ableitelektroden) bildet einen Biosensor für eine zu den Enzymen komplementäre Substanz, da entsprechend Konzentration und Umsatz dieser Substanz der O₂-Partialdruck vor der Membran 11 verringert wird. Dieses Biosensorelement wird, wie in Fig. 3 für ein Chemo-

sensorelement dargestellt, zur Isolierung und elektrischen Kontaktierung auf einen Träger 10, der über entsprechende Leiterbahnen verfügt, geklebt und verkapselt.

Die O₂-durchlässige mikroporöse Silizium-Membran 11 verhindert die Reduktion aller nicht permeierenden Substanzen. Hierdurch ist der Strom durch die Diffusion des O₂ bestimmt, letztlich also durch den Sauerstoff-Partialdruck in der umgebenden Lösung.

Zusammenfassend gelten für die in einem Clark-Sensor ablaufenden Elektrodenreaktionen folgende Gleichungen (s. 10 F. Qehme: "Chemische Sensoren", Vieweg, Braunschweig 1991, S. 87):



Der Kontakt mit dem Meßmedium 7 erfolgt bei diesem Sensorelement ebenfalls nicht von der Unterseite 3 her, die Elektroden 12, 13 sind somit hervorragend isoliert von der Meßsubstanz.

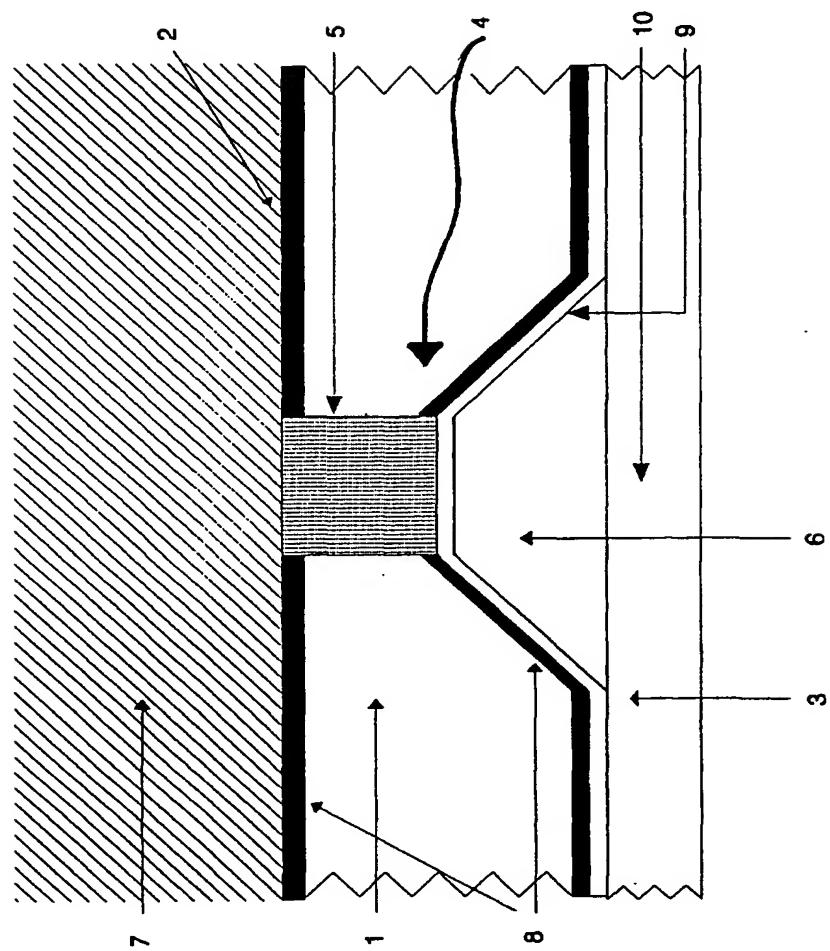
Patentansprüche

1. Sensor, insbesondere Chemo- oder Biosensor, bestehend aus einem Wandler, Erkennungssystem und einer Signalverarbeitung, wobei der Wandler aus einem 25 Si-Wafer in Form eines Trägers hergestellt ist, in dem in der von der Meßlösung abgewandten Unterseite ein sich in Richtung der der Meßlösung zugewandten Oberseite verjüngendes Containment eingebracht ist, und wenigstens im Bereich der unterseitigen Öffnung 30 des Containments auf dessen Innenseiten eine Isolierschicht aufgebracht und das Containment mit mindestens einer Elektrode versehen ist, wobei das Containment so ausgebildet ist, daß es von der oberseitigen Öffnung in Richtung der Unterseite zumindest teilweise aus einer Stützmatrix aus makroporösem Silizium mit einer Dicke von 5–150 µm und einem Poren-35 durchmesser von 50–1000 nm besteht, dadurch gekennzeichnet, daß die Stützmatrix (5, 18) mit der Meßlösung (7) in Kontakt treten kann und daß in der 40 Stützmatrix das stofferkennende Medium fixiert ist.
2. Sensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der makroporösen Si-Schicht (5) ionenaktive Komponenten immobilisiert sind (Chemosensor).
3. Sensor nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 45 2, dadurch gekennzeichnet, daß auf der dem Containment-Hohlraum (6) zugewandten Seite der makroporösen Si-Schicht (5, 18) eine mikroporöse Silizium-Schicht (11) angeordnet ist, die als Membran dient, und daß die makroporöse Si-Schicht (18) und die mikroporöse Si-Schicht (11) aus dem Si-Wafer hergestellt sind.
4. Sensor nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die mikroporöse Silizium-Schicht (11) eine Dicke von 1 bis 10 µm aufweist.
5. Sensor nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Poren Durchmesser der mikroporösen Si-Schicht < 2 nm ist.
6. Sensor nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Porengröße des Si-Stützmaterials (5, 11, 18) so ausgelegt ist, daß sie, ausgehend von der oberseitigen Öffnung, von makroporös 60 bis zu mikroporös reicht.
7. Sensor nach mindestens einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß in der makroporösen Silizium-Schicht (18) Biokomponenten immobilisiert sind (Biosensor).
8. Sensor nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger (1) mit einer

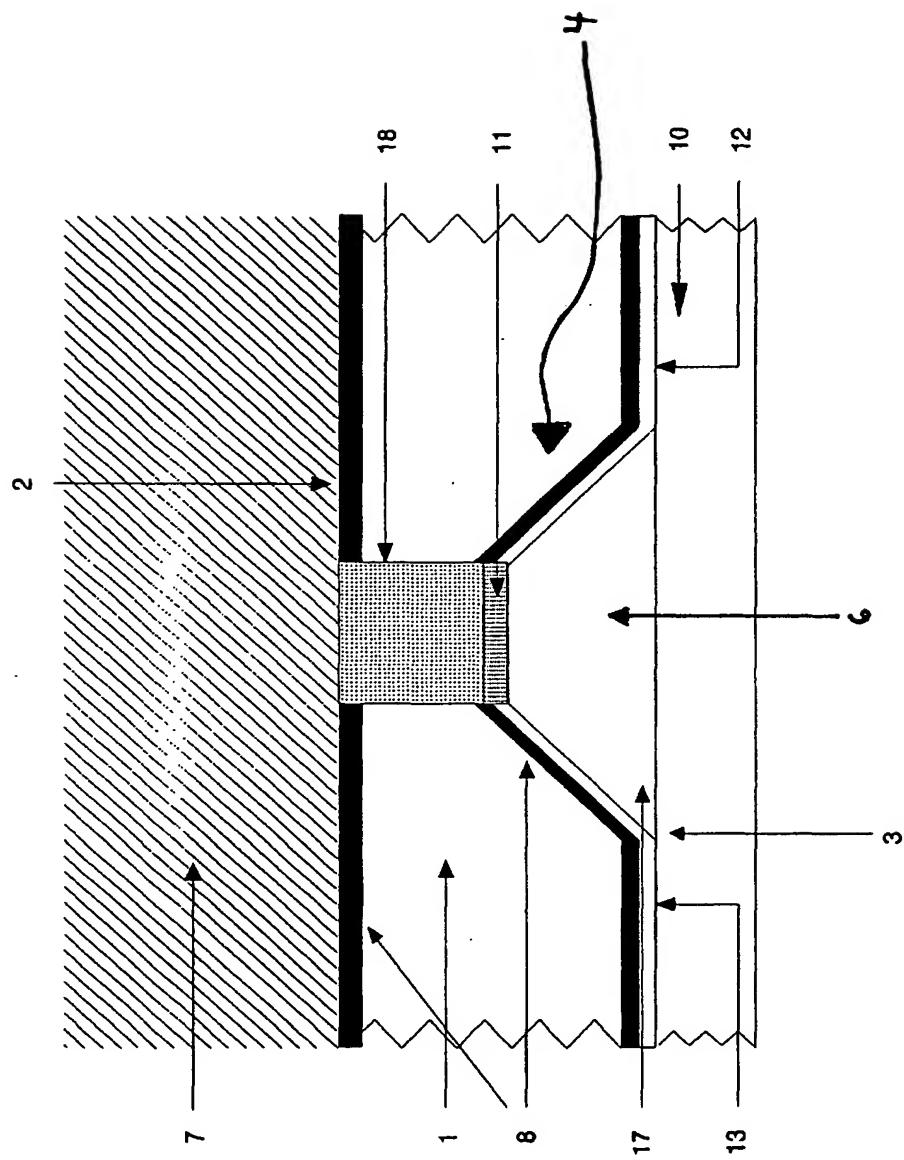
Isolierschicht (8) versehen ist, wobei jedoch mindestens die mit der Meßlösung (7) in Kontakt stehende Fläche ausgenommen ist.

9. Sensor nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Isolierschicht SiO₂ ist.
10. Sensor nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß anstelle oder zusätzlich zur SiO₂-Schicht eine weitere Schicht (z. B. Si₃N₄) auf die Innenwandung des Containments aufgebracht ist.
11. Sensor nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine Containment-Innenseite des Hohlraums (6) mit einer Elektrode (9, 12, 13) versehen ist.
12. Sensor nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrode (9, 12, 13) aus einem durch ein PVD-Verfahren aufgebrachten und photolithographisch strukturierten leitenden Material (z. B. Silber, Gold, Platin) besteht.
13. Sensor nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektroden (9, 12, 13) mit einem Verkapselungsmaterial (z. B. Sili-konkautschuk) von der Meßlösung isoliert sind.
14. Sensor nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Sensor mit einer Schutzschicht versehen oder in ein Gehäuse eingebaut ist, in der Weise, daß nur die durch die Makroporen auf der Oberseite gebildeten Flächen mit der Meßflüssigkeit in Kontakt treten kann.

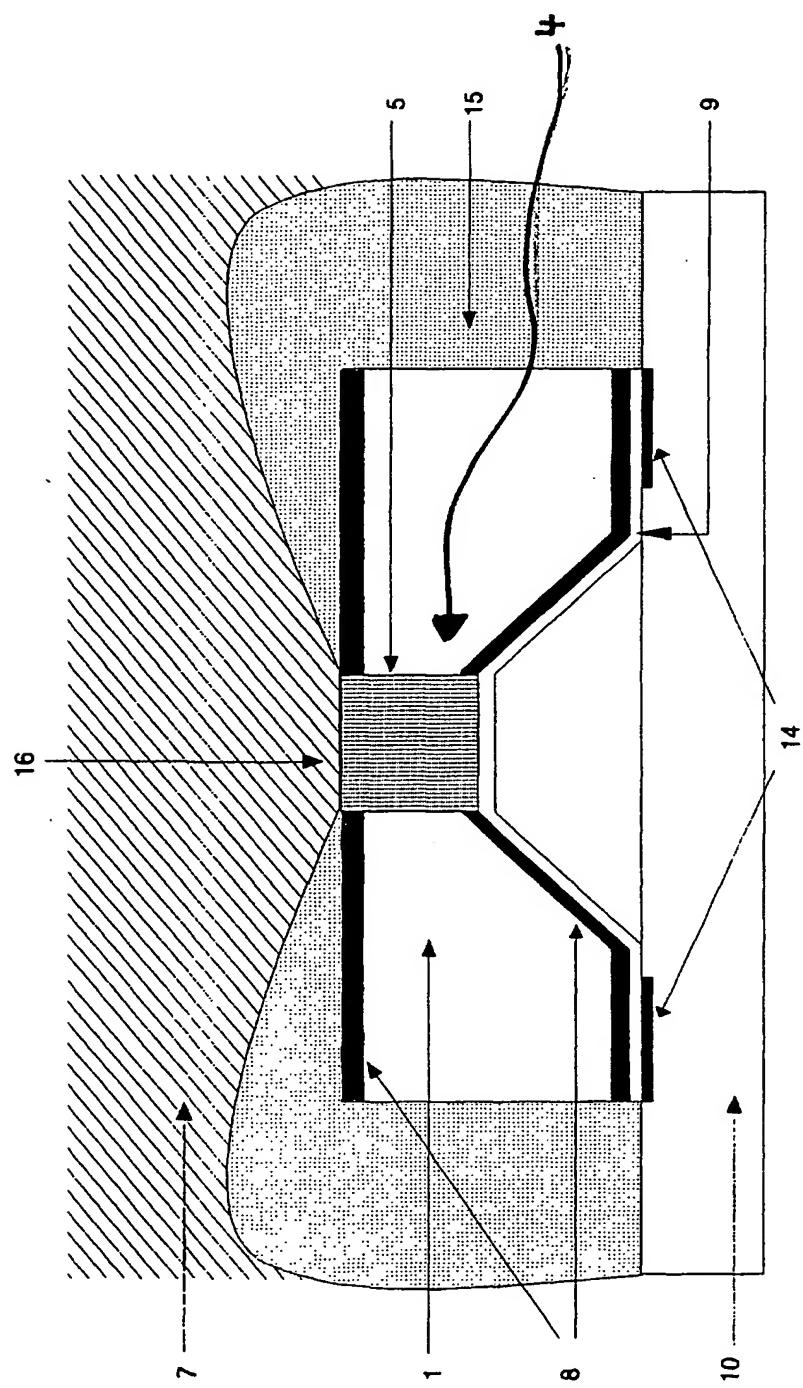
Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen



Figur 1



Figur 2



Figur 3